



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104919025 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201380066824.2

(22)申请日 2013.11.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104919025 A

(43)申请公布日 2015.09.16

(30)优先权数据

61/724,672 2012.11.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/069353 2013.11.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/074958 EN 2014.05.15

(73)专利权人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 O·R·考瑟格卢 A·博拉尼

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王刚

(51)Int.Cl.

C10G 27/04(2006.01)

C10G 27/12(2006.01)

(56)对比文件

US 4875997 A, 1989.10.24,

US 4875997 A, 1989.10.24,

US 3919402 A, 1975.11.11,

US 3847800 A, 1974.11.12,

US 2009065400 A1, 2009.03.12,

US 2893951 A, 1959.07.07,

CN 1449432 A, 2003.10.15,

审查员 徐国锋

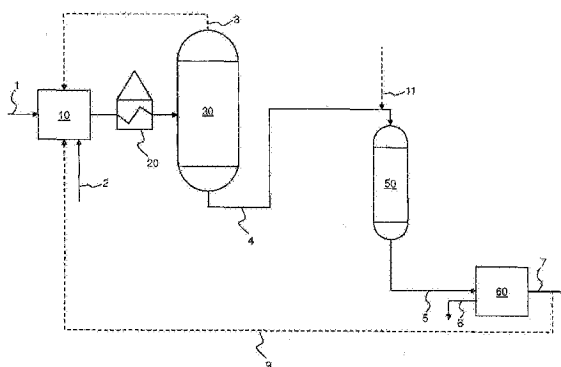
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

氧化性脱硫方法和使用气态氧化剂增强的进料的系统

(57)摘要

提供了一种氧化性脱硫方法,其中将氧化性脱硫反应所需的气态氧化剂溶解在氧化性脱硫反应器上游的原料中。在混合区中,在有效地将气态氧化剂溶解液体原料中的条件下,将气态氧化剂与通常液相原料混合(在某些实施方案中,还混合了过氧化物前体)。溶解在烃原料中的气态氧化剂提供了气态氧化剂增强的原料,将其装入氧化性脱硫反应区,由此允许基本上液相操作。



1. 氧化性脱硫方法,其包括:

a. 在混合区中,在预定的温度和压力条件下,将含有杂芳族硫化物苯并噻吩和二苯并噻吩的烃原料与过量的气态氧化剂混合,以将一部分该气态氧化剂溶解在该烃原料中,从而产生未溶解的气态氧化剂部分和富含气态氧化剂的烃原料的液相部分的混合物;

b. 将该混合物从步骤(a)送至闪蒸区;

c. 在闪蒸区中,从液相的富含气态氧化剂的烃原料中闪蒸出轻质烃化合物和未溶解的气态氧化剂;和

d. 将液相的富含气态氧化剂的烃原料从闪蒸区送至氧化反应区,并且在氧化反应区中将该富含气态氧化剂的烃原料保持在有效地将杂芳族硫化物氧化成相应的杂芳族亚砷和/或砷的条件下;

其中混合区是一个或多个气体-液体分配器容器,所述气体-液体分配器容器具有集成分布器、注射喷嘴、或者赋予足够的速度来以紊流混合将气态氧化剂注入到烃原料中和由此促进气态氧化剂饱和入烃原料中的其他装置。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中生产烃和杂芳族亚砷和/或砷的混合物,该方法进一步包括:

e. 从烃和杂芳族亚砷和/或砷的混合物中分离杂芳族亚砷和/或砷;和

f. 回收具有降低浓度的杂芳族硫化物的烃产物。

3. 根据权利要求2所述的方法,其进一步包括:

g. 将来自步骤(f)的烃产物的一部分作为稀释剂再循环到步骤(a)。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中将未溶解的气态氧化剂再循环到混合区。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(a)-(d)在1巴-100巴的压力进行。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(a)-(d)在1巴-50巴的压力进行。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(a)-(d)在1巴-30巴的压力进行。

8. 氧化性脱硫方法,其包括:

a. 在混合区中,在预定的温度和压力条件下,将含有杂芳族硫化物苯并噻吩和二苯并噻吩的烃原料、过氧化物前体与过量的气态氧化剂混合,以将一部分该气态氧化剂溶解在该烃原料中,从而产生未溶解的气态氧化剂部分和富含气态氧化剂的烃原料的液相部分的混合物;

b. 将该混合物从步骤(a)送至闪蒸区;

c. 在闪蒸区中,从液相的含有过氧化物前体的富含气态氧化剂的烃原料中闪蒸出轻质烃化合物和未溶解的气态氧化剂;

d. 将液相的含有过氧化物前体的富含气态氧化剂的烃原料从闪蒸区送至氧化反应区,并且将含有过氧化物前体的富含气态氧化剂的烃原料保持在有效地形成过氧化物氧化剂的条件下;和

e. 将步骤(d)中形成的该过氧化物氧化剂与剩余的初始进料和任选的另外的进料保持在将杂芳族硫化物氧化成相应的杂芳族亚砷和/或砷的条件下;

其中混合区是一个或多个气体-液体分配器容器,所述气体-液体分配器容器具有集成分布器、注射喷嘴、或者赋予足够的速度来以紊流混合将气态氧化剂注入到烃原料中和由此促进气态氧化剂饱和入烃原料中的其他装置。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中生产烃和杂芳族亚砷和/或砷的混合物, 该方法进一步包括:

- f. 从烃和杂芳族亚砷和/或砷的混合物中分离杂芳族亚砷和/或砷; 和
- g. 回收具有降低浓度的杂芳族硫化物的烃产物。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其进一步包括:

- h. 将来自步骤(g) 的烃产物的一部分作为稀释剂再循环到步骤(a)。

11. 根据权利要求8所述的方法, 其中将未溶解的气态氧化剂再循环到混合区。

12. 根据权利要求8所述的方法, 其中步骤(a) - (e) 在1巴-100巴的压力进行。

13. 根据权利要求8所述的方法, 其中步骤(a) - (e) 在1巴-50巴的压力进行。

14. 根据权利要求8所述的方法, 其中步骤(a) - (e) 在1巴-30巴的压力进行。

15. 根据权利要求1所述的方法, 其中步骤(d) 在非均相催化剂存在下进行, 并且氧化反应区在基本上固-液相中操作。

16. 根据权利要求1所述的方法, 其中步骤(d) 在均相催化剂存在下进行, 并且氧化反应区在基本上液相中操作。

17. 根据权利要求8所述的方法, 其中步骤(d) 在非均相催化剂存在下进行, 并且氧化反应区在基本上固-液相中操作。

18. 根据权利要求8所述的方法, 其中步骤(d) 在均相催化剂存在下进行, 并且氧化反应区在基本上液相中操作。

氧化性脱硫方法和使用气态氧化剂增强的进料的系统

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2012年11月9日提交的美国临时专利申请61/724,672的优先权权益，其在此引入作为参考。

[0003] 发明背景

发明领域

[0004] 本发明涉及烃混合物的氧化性脱硫。

[0005] 相关领域描述

[0006] 在来源于含硫的酸性原油的石油产品的加工和最终使用过程中，将硫化合物排入大气中造成了健康和环境问题。可应用于运输和其他燃料产品的苛刻的减硫规格已经对炼制工业产生了影响，并且炼厂必须进行资金投入来将粗柴油中的硫含量大幅降低到10份/百万份重量 (ppmw) 或更低。在工业化国家例如美国、日本和欧盟国家中，已经要求用于运输燃料的炼厂生产环境清洁的运输燃料。例如在2007年，美国环保局要求将高速公路柴油燃料的硫含量降低97%，从500ppmw (低硫柴油) 降低到15ppmw (超低硫柴油)。欧盟已经制定了甚至更苛刻的标准，要求2009年销售的柴油和汽油燃料包含小于10ppmw的硫。其他国家跟随着美国和欧盟的脚步，始制定规章，要求炼厂生产超低硫水平的运输燃料。

[0007] 为了紧跟目前的生产超低硫燃料的趋势，炼厂必须选择提供了这样的灵活性的方法或者原油，即在许多情况中通过使用现有的装置确保以最小的额外资金投入来满足未来的规格。技术例如加氢裂化和两级加氢处理为炼厂提供了生产清洁运输燃料的解决方案。这些技术是 可利用的，并且可以作为新的基础 (grassroot) 生产设施来建造。

[0008] 全球安装了许多加氢处理装置，用于生产含有500-3000ppmw硫的运输燃料。这些装置被设计用于和在相对更温和的条件 (即用于沸点范围180℃-370℃的直馏粗柴油的30kg/cm²的低氢分压) 操作。典型地，需要改型来提升这些现有设施，来满足上述对运输燃料的更苛刻的环境硫规格。但是，因为获得清洁燃料生产的相对更苛刻的操作要求 (即更高的温度和压力)，改型会是巨大的。改型可以包括新反应器的一种或多种整合，并入气体净化系统来增加氢分压，对反应器的内部构造和组件进行再设计，使用更具活性的催化剂组合，安装改进的反应器组件来增强液-固接触，增加反应器体积和增加原料品质。

[0009] 典型的存在于烃燃料中的含硫化合物包括脂族分子例如硫化物、二硫化物和硫醇，以及芳族分子例如噻吩、苯并噻吩和它的长链烷基化衍生物，和二苯并噻吩和它的烷基衍生物例如4,6-二甲基二苯并噻吩。芳族含硫分子的沸点高于脂族含硫分子，因此在较高沸点馏分中更富集。

[0010] 另外，粗柴油的某些馏分具有不同的性能。下表显示了来源于阿拉伯轻质原油的轻质和重质粗柴油的性能：

[0011] 表1

[0012]

原料名称		轻质	重质
------	--	----	----

共混比		—	—
API比重	°	37.5	30.5
碳	W%	85.99	85.89
氢	W%	13.07	12.62
硫	W%	0.95	1.65
氮	ppmw	42	225
ASTM D86蒸馏			
IBP/5V%	°C	189/228	147/244
10/30V%	°C	232/258	276/321
50/70V%	°C	276/296	349/373
85/90V%	°C	319/330	392/398

[0013]

95V%	°C	347	
硫物质形成			
沸点小于310°C的有机硫化物	ppmw	4591	3923
二苯并噻吩	ppmw	1041	2256
C ₁ -二苯并噻吩	ppmw	1441	2239
C ₂ -二苯并噻吩	ppmw	1325	2712
C ₃ -二苯并噻吩	ppmw	1104	5370

[0014] 如上表1所示,轻质和重质粗柴油馏分的ASTM(美国材料试验协会)D8690V%点分别是319°C和392°C。此外,轻质粗柴油馏分包含的硫和氮小于重质粗柴油馏分(0.95W%的硫相比于1.65W%的硫,和42ppmw的氮相比于225ppmw的氮)。

[0015] 已知的是沸点范围170°C-400°C的中间蒸馏物馏分包含硫物质,其包括硫醇、硫化物、二硫化物、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩和苯并萘噻吩,具有和不具有烷基取代基。(Hua等人,“Determination of Sulfur-containing Compounds in Diesel Oils by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with a Sulfur Chemiluminescence Detector”,Journal of Chromatography A,1019(2003)第101-109页)。

[0016] 轻质和重质粗柴油的硫规格和含量可以方便地通过两种方法来分析。在第一种方法中,硫物质基于结构组来分类。该结构组包括具有沸点小于310°C的含硫化合物(包括二苯并噻吩和它的烷基化异构体)的一组,和包括1、2和3甲基取代的二苯并噻吩(分别称作C₁、C₂和C₃)的另一组。基于这种方法,重质粗柴油馏分包含的烷基化二苯并噻吩分子多于轻质粗柴油。

[0017] 在分析轻质和重质粗柴油的硫含量的第二种方法中,将累积的硫浓度相对于含硫化合物的沸点进行绘图,以观察浓度变化和趋势。该重质粗柴油馏分包含较高含量的较重质含硫化合物和较低含量的较轻质含硫化合物,这与轻质粗柴油馏分形成对比。例如,已经发现在重质粗柴油馏分中存在5370ppmw的C₃-二苯并噻吩和较大体积的分子 例如苯并萘噻吩,这与轻质粗柴油馏分中的1104ppmw形成对比。相反,轻质粗柴油馏分所含的轻质含硫化合物的含量高于重质粗柴油。轻质含硫化合物在结构上比二苯并噻吩的体积小,并且沸

点小于310℃。同样,与轻质粗柴油馏分相比,多达两倍的C₁和C₂烷基取代的二苯并噻吩存在于重质粗柴油馏分中。

[0018] 脂族含硫化合物更易于使用常规的加氢脱硫方法进行脱硫(不稳定)。但是,某些高度支化的脂族分子会阻碍硫原子的除去,并且适度地更难以使用常规的加氢脱硫方法进行脱硫(难加工的)。

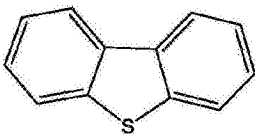
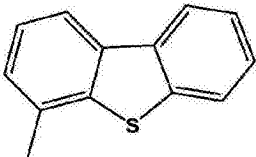
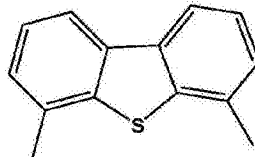
[0019] 在含硫的芳族化合物中,噻吩和苯并噻吩相对易于加氢脱硫。将烷基加成到环化合物上增加了加氢脱硫的难度。将另一环加成到苯并噻吩族上所形成的二苯并噻吩甚至更难以脱硫,并且难度随着它们的烷基取代而明显变化,并且二-β取代最难以脱硫,因此也证实了它们的“难加工”名号。这些β取代基阻碍了杂原子向催化剂上的活性位的暴露。

[0020] 经济地除去难加工含硫化合物因此极难实现,因此通过目前的加氢处理技术除去烃燃料中的含硫化合物到超低硫水平是非常昂贵的。当之前的法规允许硫水平高至500ppmw时,很少有需要或者动机来脱硫超过常规加氢脱硫的能力,因此难加工含硫化合物并非加工目标。但是,为了满足更苛刻的硫规格,必须从烃燃料流中基本上除去这些难加工含硫化合物。

[0021] 表2给出了含硫化合物的相对反应性(基于它们在250℃和300℃和40.7Kg/cm²氢分压,在Ni-Mo/氧化铝催化剂上的第一级反应速率),和活化能(Steiner P.和Blekkam E.A.,“Catalytic Hydrodesulfurization of a Light Gas Oil over a Nimo Catalyst: Kinetics of Selected Sulfur Components”,Fuel Processing Technology,79(2002),第1-12页)。

[0022] 表2

[0023]

名称	二苯并噻吩	4-甲基-二苯并噻吩	4,6-二甲基-二苯并噻吩
结构			
反应性 $k_{@250}, s^{-1}$	57.7	10.4	1.0
反应性 $k_{@300}, s^{-1}$	7.3	2.5	1.0
活化能 E_a , Kcal/mol	28.7	36.1	53.0

[0024] 从表2中很显然,二苯并噻吩在250℃的反应性是难加工的4,6-二甲基二苯并噻吩的57倍。相对反应性随着操作苛刻性的增加而降低。温度增加50℃时,二苯并噻吩相比于4,6-二苯并噻吩的相对反应性从57.7降低到7.3。

[0025] 开发用于石油蒸馏物原料脱硫的非催化方法已经被进行了广泛的研究,并且某些常规方案是基于含硫化合物的氧化,其描述在例如美国专利5,910,440;5,824,207;5,753,102;3,341,448和2,749,284中。

[0026] 通常,在氧化脱硫方法中,某些含硫的烃在非常温和的条件下被转化成含有硫和

氧的化合物例如亚砷或者砷,例如其具有不同的化学和物理性能,这使得从初始烃流的余量中除去含硫化合物成为可能。用于除去氧化的硫化合物的技术可以包括萃取、蒸馏和吸附。

[0027] 含有杂原子的化石燃料馏分的氧化是公知的领域。该氧化反应使用液体过氧化物例如过氧化氢、叔丁基过氧化物或者其他有机过氧化物或者气态氧化剂例如空气或氧气或氮的氧化物来进行。液相氧化反应可以是单相(均相催化剂)或者两相液相体系(非均相催化剂)。气相氧化反应据报告在三相反应器中进行,其中存在气体(氧化剂)、液体(反应物)和固体(催化剂)相。气相体系需要相对更大的反应器,并且使用再循环气体压缩机。

[0028] 虽然在氧化性脱硫方法中进行了持续的改进,但是仍然需要改进的氧化性脱硫方法,其克服了与常规的气相操作相关的问题。

发明内容

[0029] 上述目标和进一步的优点通过此处所述的氧化性脱硫系统和方法来实现,其中在装入反应器之前,将气态氧化剂溶解在烃原料中。

[0030] 此处提供的一种氧化性脱硫方法包括:

[0031] a.在混合区中,在预定的温度和压力条件下,将含有有机硫化合物的烃原料与过量的气态氧化剂混合,所述预定的温度和压力条件有效地将一部分该气态氧化剂溶解在该烃原料中,从而产生富含气态氧化剂的烃原料;

[0032] b.从该富含气态氧化剂的烃原料中闪蒸出轻质烃化合物和未溶解的气态氧化剂;和

[0033] c.将该富含气态氧化剂的烃原料保持在有效地氧化有机硫化合物的条件下。

[0034] 此处提供的另一氧化性脱硫方法包括:

[0035] a.在混合区中,在预定的温度和压力条件下,将含有有机硫化合物的烃原料、过氧化物前体与过量的气态氧化剂混合,以将一部分该气态氧化剂溶解在该烃原料中,从而产生富含气态氧化剂的烃原料;

[0036] b.从该含有过氧化物前体的富含气态氧化剂的烃原料中闪蒸出轻质烃化合物和未溶解的气态氧化剂;

[0037] c.将富含气态氧化剂的烃原料和过氧化物前体的混合物保持在有效地形成过氧化物氧化剂的条件下;和

[0038] d.将步骤(c)中形成的该过氧化物氧化剂与烃原料保持在氧化有机硫化合物的条件下。

[0039] 本发明方法的其他方面、实施方案和优点在下面更详细地讨论。此外,应当理解前述信息和下面的详细说明二者仅是不同的方面和实施方案的说明性示例,其目的是提供概述或者框架,用于理解要求保护的发明的性质和特性。附图提供了代表性方法步骤的示意图,以促进理解本发明的不同的方面和实施方案。附图与说明书其余部分一起用于解释所述的和所要求保护的本发明的方面和实施方案的原理和操作。

附图说明

[0040] 本发明将在下面参考附图来进一步详细描述,其中:

- [0041] 图1是此处的一个氧化性脱硫方法的实施方案的工艺流程图；
- [0042] 图2是此处的一个氧化性脱硫方法的另一实施方案的工艺流程图；
- [0043] 图3A是与图1和2的方法和设备相容的气态氧化剂溶解系统的示意图；
- [0044] 图3B是适用于此处的气态氧化剂溶解系统的气体分配器的图；和
- [0045] 图4是用于此处的实施例中的系统的工艺流程图。

具体实施方式

[0046] 根据此处方法的某些实施方案,将氧化性脱硫反应所需的至少大部分气态氧化剂溶解在氧气混合区中的氧化性脱硫反应器上游的原料中,并且在另一实施方案中,将全部气态氧化剂溶解在进料流中。

[0047] 根据此处方法的另一实施方案,将用于产生过氧化物氧化剂的至少大部分气态氧化剂溶解在用于原位过氧化物产生和氧化性脱硫反应的一个或多个反应器上游的进料流中,和在另一实施方案中,将原位过氧化物产生所需的全部气态氧化剂溶解在进料流中。

[0048] 在氧化性脱硫反应过程中,将进料中所含的有机硫化化合物选择性转化成相应的亚砷和/或砷。该有机硫化化合物与它们的氧化产物砷相比是非常非极性的分子。因此,通过选择性氧化炼厂物流中通常所含的杂芳族硫化物例如苯并噻吩和二苯并噻吩,将更高的极性特性赋予了这些杂芳族化合物。硫化物极性的增加促进了这些化合物的除去,例如通过已知的或者将来开发的方法例如萃取和/或吸附。同样,通过相同或类似的机理来氧化和分离有机氮化合物。

[0049] 气态氧化剂在混合区中,在有效地将该气态氧化剂溶解在液体原料中的条件下,与通常液相原料(在某些实施方案中是过氧化物前体)混合。在装入反应器之前,溶解在烃原料中的气态氧化剂允许基本上液相操作。这些液相氧化反应在使用均相催化剂的实施方案中可以是基本上单相的,或者在使用非均相催化剂的实施方案中是基本上两相的(固体-液体)。

[0050] 通常,将该原料加热到目标反应区温度。原料可以在加热之前、期间和/或之后与含氧物流接触。

[0051] 在某些实施方案中,使用气态氧化剂增强的进料的氧化方法开始于混合区上游的预热步骤,以升高气态氧化剂和/或烃进料流的温度。

[0052] 在一个实施方案中,一种氧化性脱硫系统显示于图1中,其通常包括混合区10、加热区20、闪蒸区30、氧化反应50和氧化副产物分离区60。将含有不期望的杂芳基硫化物例如苯并噻吩和二苯并噻吩的原料1和气态氧化剂物流2在混合区10中密切混合,以将至少一部分气态氧化剂溶解在原料中,其大部分处于液相中。将混合物在加热区20例如一个或多个炉中加热到反应温度,并且将经加热的混合物送到闪蒸区30例如一个或多个闪蒸罐容器中。原料和气态氧化剂也可以与加热区20相组合或者作为其替代,例如在一个或多个进料/流出物热交换器中分别加热(未示出),例如以回收来自氧化反应区的流出物的热。将含有饱和气态氧化剂的氧化剂增强的进料流4从闪蒸区30作为底部物流转移出来,并且送到氧化反应区50。过量的气体3(其可以包含过量的氧化剂气体和原料的轻质组分)在闪蒸区30中闪蒸掉。全部或者部分的物流3可以任选地(如图1中的虚线所示)再循环到混合区10,以与原料混合。将来自氧化反应区50的反应器流出物5,氧化的产物送到分离区60,以分离含

有亚砷和/或砷的氧化副产物物流6和回收脱硫的烃物流7。在某些任选的实施方案中(如图1中的虚线所示),例如为了增加溶解的气态氧化剂的浓度,将脱硫的烃流出物7的一部分9作为稀释剂物流再循环回到反应器。在另外的任选的实施方案中(如图1中的虚线所示),另外的原料11可以引入氧化性反应区50中。

[0053] 在另一实施方案中,一种氧化性脱硫系统显示在图2中,其通常包括混合区110、加热区120、闪蒸区130、原位过氧化物产生区140、氧化反应区150和氧化副产物分离区160。将含有不期望的杂芳族硫化物例如苯并噻吩和二苯并噻吩的原料101,含有过氧化物前体化合物的物流112和气态氧化剂物流102在混合区110中密切混合,以将至少一部分气态氧化剂溶解在原料和过氧化物前体中,其大部分处于液相中。将混合物在加热区120例如一个或多个炉中加热到反应温度,并且将经加热的混合物送到闪蒸区130。原料流101、含有过氧化物前体化合物的物流112和气态氧化剂102也可以与加热区120相组合或者作为其替代,例如在一个或多个进料/流出物热交换器中分别加热(未示出),例如以回收来自氧化反应区的流出物的热。将含有饱和气态氧化剂和过氧化物前体的氧化剂增强的进料流104从闪蒸区130作为底部物流转移出来,并且送到原位过氧化物产生区140。过量的气体103(其可以包含过量的氧化剂气体和原料的轻质组分)在闪蒸区130中闪蒸掉。全部或者部分的物流103可以任选地(如图2中的虚线所示)再循环到混合区110,以与原料和过氧化物前体混合。将含有在区140中原位产生的过氧化物的流出物物流114送到氧化反应区150。将来自氧化反应区150的反应器流出物105,氧化的产物送到分离区160,以分离含有亚砷和/或砷的氧化副产物物流106和回收脱硫的烃物流107。在某些任选的实施方案中(如图2中的虚线所示),例如为了增加溶解的气态氧化剂的浓度,将脱硫的烃流出物107的一部分109作为稀释剂物流再循环回到反应器。在另外的任选的实施方案中(如图2中的虚线所示),另外的原料111可以引入氧化性反应区150中。

[0054] 原位产生的有机过氧化物的通式为 $R'-OO-R$,其中R表示有机基团,其含有用一种或几种烷基取代的一个芳基、多环芳基或者环烷芳基,其具有易于氧化的暴露的叔氢,和R'优选是氢。

[0055] 在图1和2的实施方案中,反应器上游混合区接收气态氧化剂、新鲜原料和任选地再循环的产物(其已经送过反应器)。进料在预定的压力、温度和摩尔比条件下用气态氧化剂饱和,以将至少大部分必需的气态氧化剂溶解到原料中,从而产生作为反应器流入物的合并的进料/溶解的气态氧化剂物流。此外,混合区下游的气体 and 液体组分的停留时间(包括管道、加热器和闪蒸容器)能够进一步促进气体液体之间的相互作用,以将气体溶解在液体原料中。

[0056] 如下来最小化和消除气相氧化剂:将至少大部分的必需的气态氧化剂溶解在烃原料中,和在反应器上游在预定的条件下闪蒸原料,以产生基本上单相的含有溶解的气态氧化剂的液体烃原料,作为到反应器的流入物。在某些实施方案中,气态氧化剂处于或者高于在所选温度和压力时的饱和水平。

[0057] 规定的升高压力条件可以在从混合区到反应区的整个系列单元操作中进行保持,以溶解和保持液相中饱和的气体。来自闪蒸区的闪蒸气体在再循环到混合区之前,可以保持在必需的压力下或者压缩。再循环的烃(物流9、109)和另外的烃进料(物流11、111)也可以在混合区的操作压力引入混合区。

[0058] 出于简化的示意性说明和描述的目的,没有显示诸多的阀门、泵、温度传感器、电子控制器等(其通常用于炼厂操作中,并且其是本领域技术人员公知的)。

[0059] 气态氧化剂可以包含分子氧 O_2 ,含有 O_2 的混合物例如空气,或者适于作为氧化性脱硫反应中的反应物的氧的其他气态源。在某些实施方案中,贫氧空气可以用作该气态氧化剂,即氧气浓度可以小于约21vol%。含氧物流通常的氧含量是至少0.01vol%。该气体可以供给自空气,并且任选地与惰性稀释剂例如氮气相组合。还可以使用其他气态氧化剂例如氮的氧化物。

[0060] 此处方法中的混合区可以是合适的设备,其实现了大部分液体原料和气体的必需的密切混合,以使足够的气态氧化剂溶解在烃原料中。在其他实施方案中,混合区可以包括用于气态氧化剂和原料的联合入口。有效的单元操作包括一个或多个气体-液体分配器容器,该设备可以包括分布器、注射喷嘴或者其他装置(其赋予足够的速度来以紊流混合将气态氧化剂注入到液体烃中,由此促进进料中的气体饱和)。合适的设备参考此处的图3A和3B来描述。

[0061] 在某些实施方案中,例如图3A所示,将塔用作气体分配器容器270,其中气态氧化剂202在多个位置202a、202b、202c、202d和202e注入。气态氧化剂通过分配器注入塔中,用于充分混合以将气态氧化剂有效地溶解在原料中。例如,合适的注射喷嘴可以在紧邻几个板处(位置202a-202d)提供以及在塔底(位置202e)提供。原料201(或者原料和过氧化物前体的组合,如在图2的实施方案中)可以从塔底或塔顶来进料。流出物272是氧化剂增强的原料(或者原料和过氧化物前体的组合,如在图2的实施方案中)。

[0062] 可以使用不同类型的分配器设备。例如参考图3B,气体分配器可以包括装配有喷嘴和/或喷头的管状注射器,其经配置以将气态氧化剂均匀分配到塔或容器中的流动烃原料中,从而实现混合区中的饱和状态。

[0063] 进行氧化性脱硫的烃物流可以来源于天然存在的化石燃料例如原油、沥青、生物燃料、页岩油、煤浆、中间炼厂产物或者它们的蒸馏馏分例如石脑油、粗柴油、减压粗柴油或减压渣油,或者其组合。合适的原料可以是沸点为约36℃-约2000℃的任何烃混合物,不过本领域技术人员将理解,某些其他的烃物流可以受益于本发明的系统和方法的实施。

[0064] 使用此处所述的混合区和闪蒸区,功能上有效量的气态氧化剂可以溶解在烃原料中(或者原料和过氧化物前体的组合中,如在图2的实施方案中)。溶解在原料中的气态氧化剂的量取决于各种因素,包括混合区和闪蒸区的操作条件,和进料的沸点。

[0065] 通常,此处所述方法中混合区的操作条件包括约1-100巴的压力,在某些实施方案中约1-50巴,和在另外的实施方案中约1-30巴;约20℃-400℃的温度,在某些实施方案中约20℃-300℃,和在另外的实施方案中约20℃-200℃;约0.1-30分钟的停留时间,在某些实施方案中约0.1-15分钟,和在另外的实施方案中约0.1-5分钟;以及氧化剂(O_2)与硫的摩尔比是约1:1-100:1,在某些实施方案中约1:1-30:1,和在另外的实施方案中约1:1-5:1。

[0066] 在使用非均相催化剂的某些实施方案中,氧化性脱硫反应区可以是本领域技术人员已知的合适的液体-固体反应区。例如,反应区可以包括一种或多种反应器,例如固定床反应器、沸腾床反应器、浆料床反应器、移动床反应器、连续搅拌槽反应器和/或管式反应器。固定床反应器也可以包括多个催化床。

[0067] 氧化催化剂可以选自一种或多种非均相催化剂,其具有周期表的VB族到VIIIB族

的金属,包括选自Mn、Co、Fe、Cr和Mo的那些。合适的催化剂材料包含至少一种上面所定义的通式 M_xO_y 的氧化物,并且元素M优选选自钛、锆、钒、铬、钼和钨。可以单独地或者以混合物使用氧化钼 MoO_3 、氧化钒 V_2O_5 和氧化锆 ZrO_2 。催化剂材料可以以粉末、球或挤出物的形式来提供。

[0068] 此处所述的某些实施方案例如使用非均相催化剂系统的实施方案,使本发明的方法可用于一定范围的应用中。例如,此处所述的方法可以在撬装装置(skid mounted unit)上进行,例如在终端设备、管线、车库、前院或者在含有车用燃料电池的车辆上进行,其中使用了硫敏感性烃重整器和燃料电池。

[0069] 在某些实施方案中,催化剂可以是合适的均相氧化性脱硫催化剂,其混合有原料,例如铜、锌、铈、钴、钨、镍、钒、钼、铂、钯、铁的氧化物和/或有机金属络合物,及其混合物。

[0070] 通常,此处所述方法的氧化反应区中的操作条件包括约1-100巴的压力,在某些实施方案中约1-50巴,和在另外的实施方案中约1-30巴;约20℃-400℃的温度,在某些实施方案中约20℃-300℃,和在另外的实施方案中约20℃-200℃;约5-180分钟的停留时间,在某些实施方案中约15-90分钟,和在另外的实施方案中约15-30分钟;和氧化剂(O_2)与硫摩尔比是约1:1-100:1,在某些实施方案中约1:1-30:1,和在另外的实施方案中约1:1-5:1。

[0071] 用于此处所述的方法中的闪蒸容器的操作条件包括约1-100巴的压力,在某些实施方案中约1-50巴,和在另外的实施方案中约1-30巴;约20℃-400℃的温度,在某些实施方案中约20℃-150℃,和在另外的实施方案中约20℃-200℃;约5-180分钟的停留时间,在某些实施方案中约15-90分钟,和在另外的实施方案中约30-30分钟;和氧化剂与硫摩尔比是约1:1-100:1,在某些实施方案中约1:1-30:1,和在另外的实施方案中约1:1-5:1。

[0072] 用于此处参考图2所述方法的原位过氧化物产生容器的操作条件包括约1-100巴的压力,在某些实施方案中约1-50巴,和在另外的实施方案中约1-30巴;约20℃-300℃的温度,在某些实施方案中约20℃-150℃,和在另外的实施方案中约35℃-60℃;约5-180分钟的停留时间,在某些实施方案中约15-90分钟,和在另外的实施方案中约30-60分钟;和氧化剂与硫摩尔比是约1:1-100:1,在某些实施方案中约1:1-30:1,和在另外的实施方案中约1:1-4:1。

[0073] 用于除去亚砷和砷的产物分离区可以是已知的用于此目的合适的单元操作或者系列单元操作,例如一个或多个萃取和/或吸附单元操作。

[0074] 根据此处的方法和系统,氧和液体烃在相对高的压力下在容器中接触,然后将该气体在闪蒸罐中闪蒸掉,由此将含氧液体送到合适的反应器以氧化性脱硫,并且一个重要的方面是消除或者使得气相最小化。因此,在使用非均相催化剂的反应区中,提供了基本上两相系统,其包含固体催化剂相和处于在液体中烃和溶解的氧的形式的液相。

[0075] 这些系统和方法能够如下来消除氧化性脱硫中三相反应器的使用:将气态氧化剂与烃液体在混合容器中,在确定的压力和温度下混合,然后闪蒸掉气相。仅将液相中溶解的氧(其对于反应是足够的)送到氧化反应器(或者图2的实施方案的原位过氧化物发生容器)。

[0076] 气体溶解度是烃类型、压力和温度的函数。烃具有吸附或者溶解气态氧化剂的一定能力。为了增加溶解的气态氧化剂的浓度,可以将分离步骤之后的氧化反应器流出物或者脱硫的烃再循环回到反应器,作为稀释剂。

[0077] 所以,使用此处的系统和方法,消除了三相反应器的使用,并且氧化性脱硫所需的气态氧(氧气、空气、氮的氧化物)以溶液来使用。该油/氧溶液(在某些实施方案中为稀释剂,例如处于来自于产物分离区的脱硫的烃的形式)然后可以供给到合适的反应器,在其中油和氧进行反应。不需要气相中另外的氧化剂,因此避免了氧再循环。因此,常规的大反应器可以替换为明显更小或者更简单的反应器。除了使用明显更小或者更简单的反应器之外,还可以避免使用气相氧再循环压缩机。因为反应所需的全部的氧可以在反应器之前以溶液来使用,因此不需要在反应器内循环氧气和不需要再循环压缩机。消除了再循环压缩机和例如活塞流或者管式反应器的使用,明显降低了该氧化性方法的资金成本。

[0078] 实施例:

[0079] 氧的烃溶液。使用Invensys System Inc授权的PROII模拟软件计算了氧的柴油溶解度,该柴油的密度是0.8346Kg/l和硫含量是500ppmw。流程图显示在图4中。表3给出了柴油的蒸馏数据。

[0080] 表3-ASTM D86蒸馏

[0081]

W%减少	温度,℃
起始沸点	182
5%	198
10%	209
30%	236
50%	265
70%	295
90%	333
95%	341
结束沸点	352

[0082] 表4显示了作为温度和压力的函数,氧在柴油中的溶解度(mol%):

[0083] 表4-氧在柴油中的溶解度

[0084]

压力, 巴	氧在柴油中的溶解度 mol%			
	温度			
	100°C	200°C	300°C	350°C
1	0.002	0.002	NA	NA
10	0.017	0.018	NA	NA
20	0.034	0.037	0.043	NA
30	0.050	0.055	0.065	NA
40	0.066	0.072	0.087	0.097
50	0.081	0.090	0.108	0.122
80	0.124	0.138	0.169	0.192
100	0.150	0.168	0.207	0.236
150	0.210	0.238	0.292	0.334
200	0.263	0.298	0.366	0.418

[0085] NA-全部处于气相。

[0086] 相同的柴油进行了氧化性脱硫。为了完全氧化硫化合物, 500ppmw硫需要0.003mol%的氧溶液。这需要2.35巴的氧分压。该反应在10巴模拟进行, 以向反应提供过量的氧化剂(其在100°C是0.017mol%)。

[0087] 表5显示了示例性方法中的不同物流的摩尔分数和比率。

[0088] 表5

[0089]

物流名称 物流说明		VR	氧	O2 再循环	VR+氧
相		液体	蒸气	蒸气	液体
温度	C	400.000	90.000	200.000	200.000
压力	KG/CM2	10.000	10.000	50.000	50.000
总摩尔比	KG-MOL/HR	1.936	35.686	35.421	3.293
总质量比	KG/HR	1000.001	1141.912	1134.374	1507.538
摩尔分数					
O2		0.000	1.000	1.000	0.122
HXDECANE		0.000	0.000	0.000	0.000
NBP 329		0.001	0.000	0.000	0.001

[0090]

NBP 337		0.033	0.000	0.000	0.029
NBP 351		0.031	0.000	0.000	0.027
NBP 365		0.045	0.000	0.000	0.039
NBP 378		0.070	0.000	0.000	0.061
NBP 392		0.062	0.000	0.000	0.054
NBP 406		0.060	0.000	0.000	0.053
NBP 419		0.061	0.000	0.000	0.054
NBP 440		0.112	0.000	0.000	0.098
NBP 468		0.126	0.000	0.000	0.111
NBP 496		0.120	0.000	0.000	0.105
NBP 523		0.109	0.000	0.000	0.096
NBP 551		0.101	0.000	0.000	0.088
NBP 575		0.047	0.000	0.000	0.041
NBP 603		0.022	0.000	0.000	0.020
重量分数					
O2		0.0000	1.0000	0.9991	0.0085
HXDECANE		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
NBP 329		0.0006	0.0000	0.0000	0.0006
NBP 337		0.0200	0.0000	0.0002	0.0196
NBP 351		0.0202	0.0000	0.0001	0.0199
NBP 365		0.0307	0.0000	0.0001	0.0303
NBP 378		0.0499	0.0000	0.0002	0.0494
NBP 392		0.0466	0.0000	0.0001	0.0461
NBP 406		0.0483	0.0000	0.0001	0.0479
NBP 419		0.0516	0.0000	0.0000	0.0512
NBP 440		0.1032	0.0000	0.0000	0.1023
NBP 468		0.1285	0.0000	0.0000	0.1275
NBP 496		0.1338	0.0000	0.0000	0.1328
NBP 523		0.1330	0.0000	0.0000	0.1320
NBP 551		0.1330	0.0000	0.0000	0.1320
NBP 575		0.0665	0.0000	0.0000	0.0660
NBP 603		0.0342	0.0000	0.0000	0.0340
液体重量分数		1.0000	0.0000	0.0000	1.0000
总分子量		516.604	31.999	32.025	457.831

[0091] 已经在上面和附图中描述了本发明的方法和系统;但是,对本领域技术人员来说显然可以进行改变,并且本发明的保护范围由随后的权利要求书来定义。

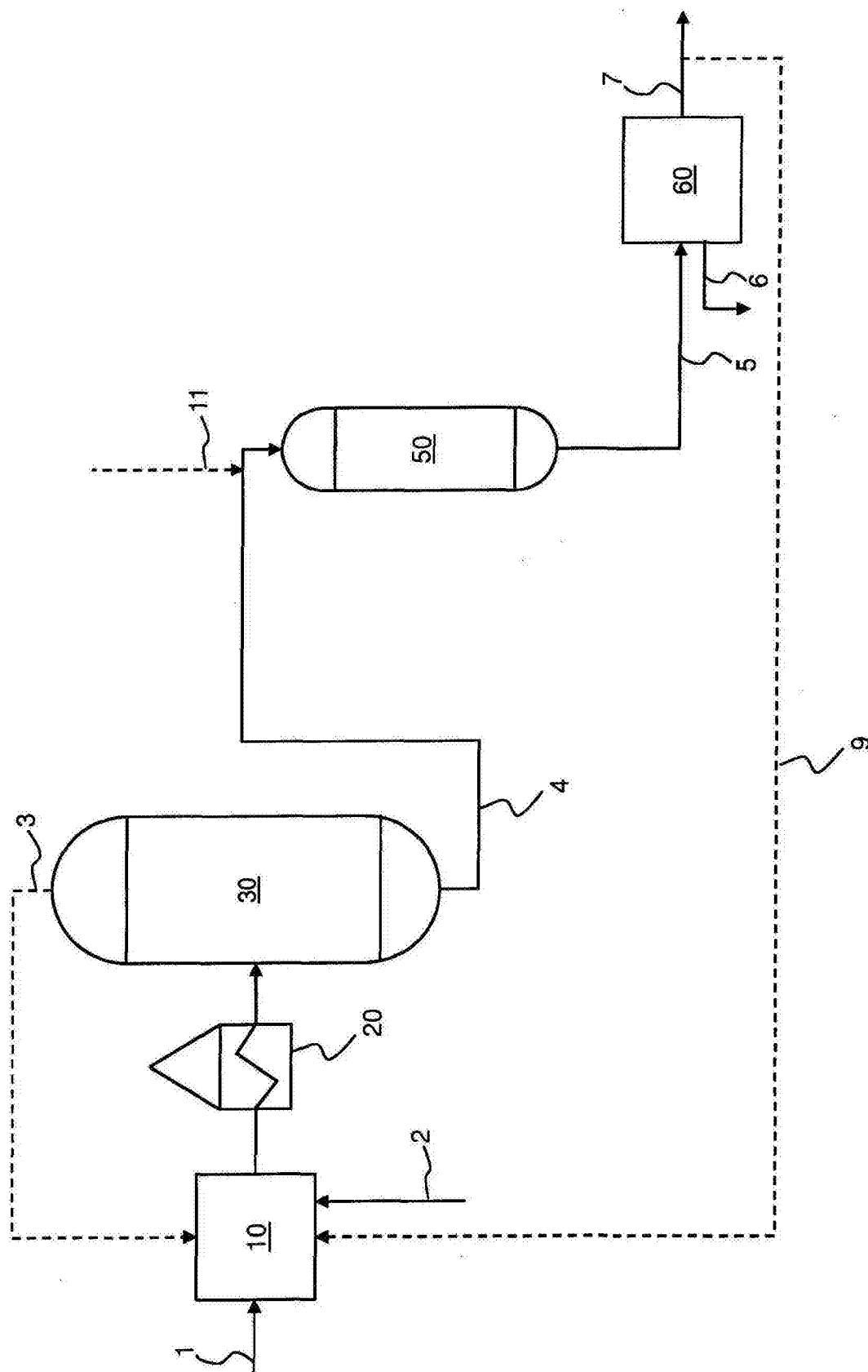


图1

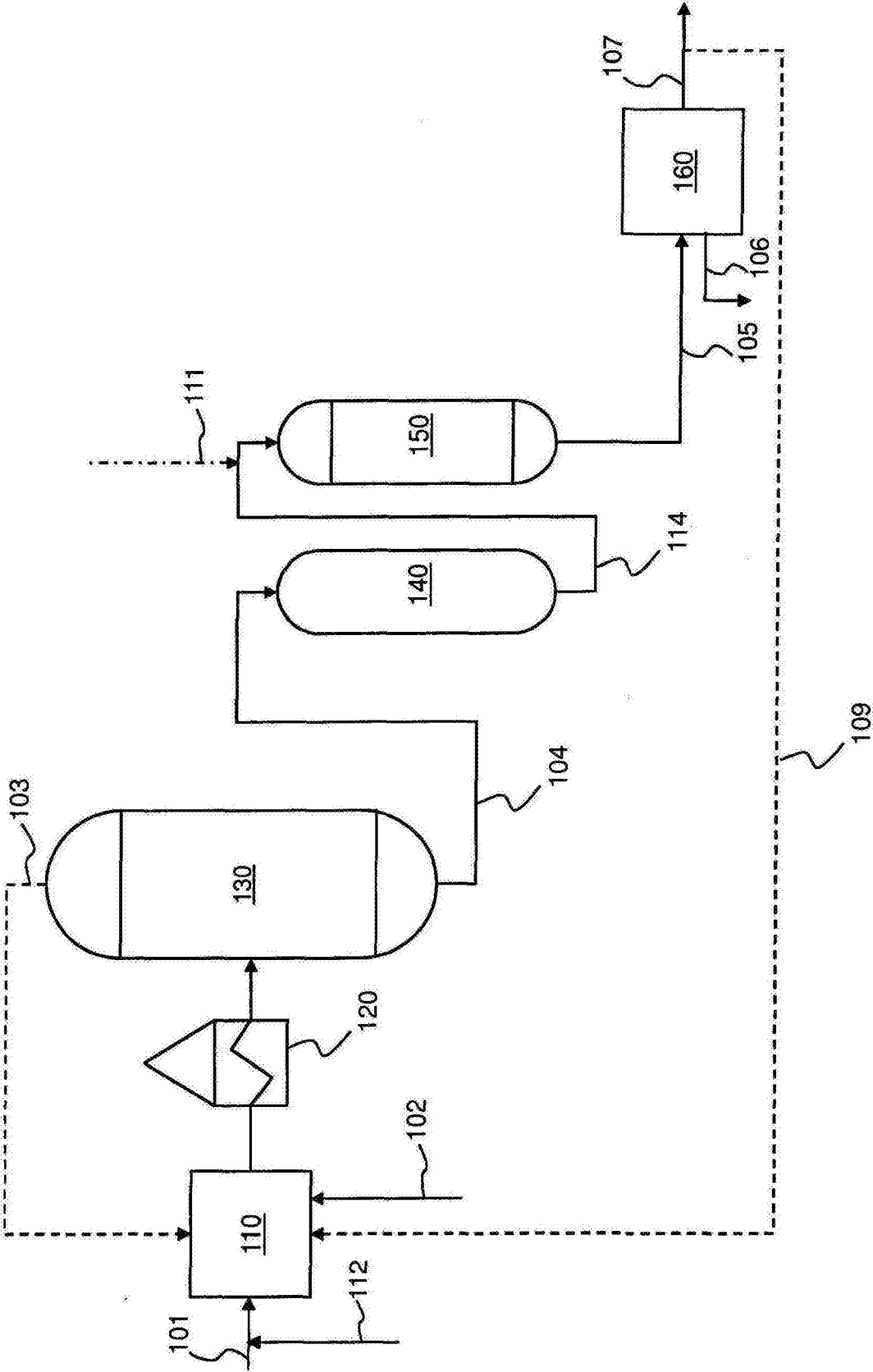


图2

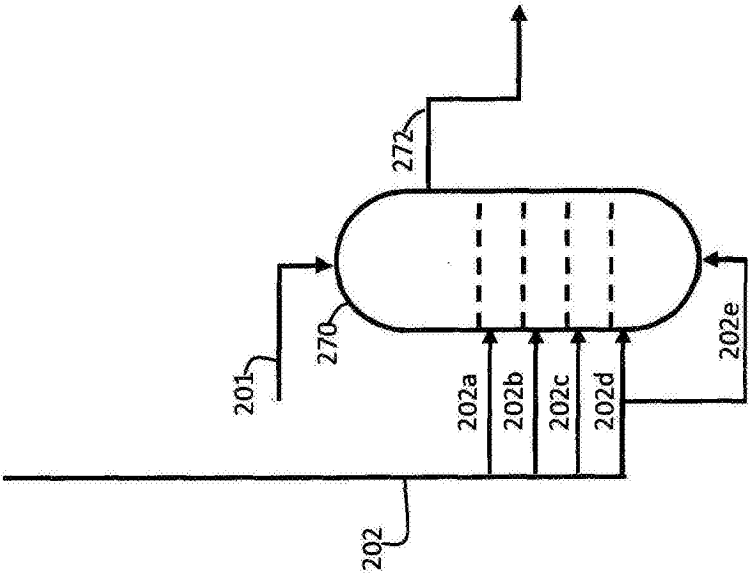


图3A

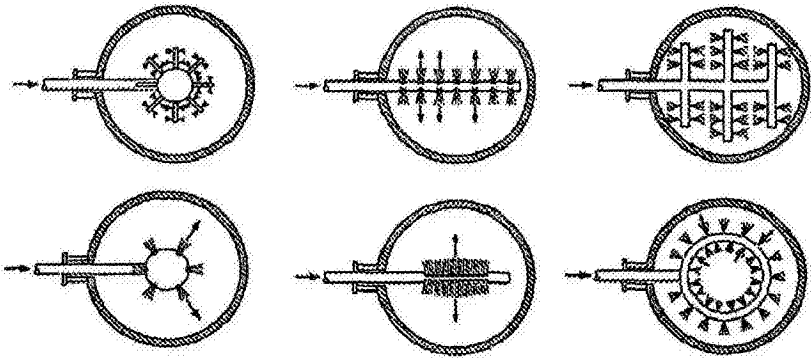


图3B

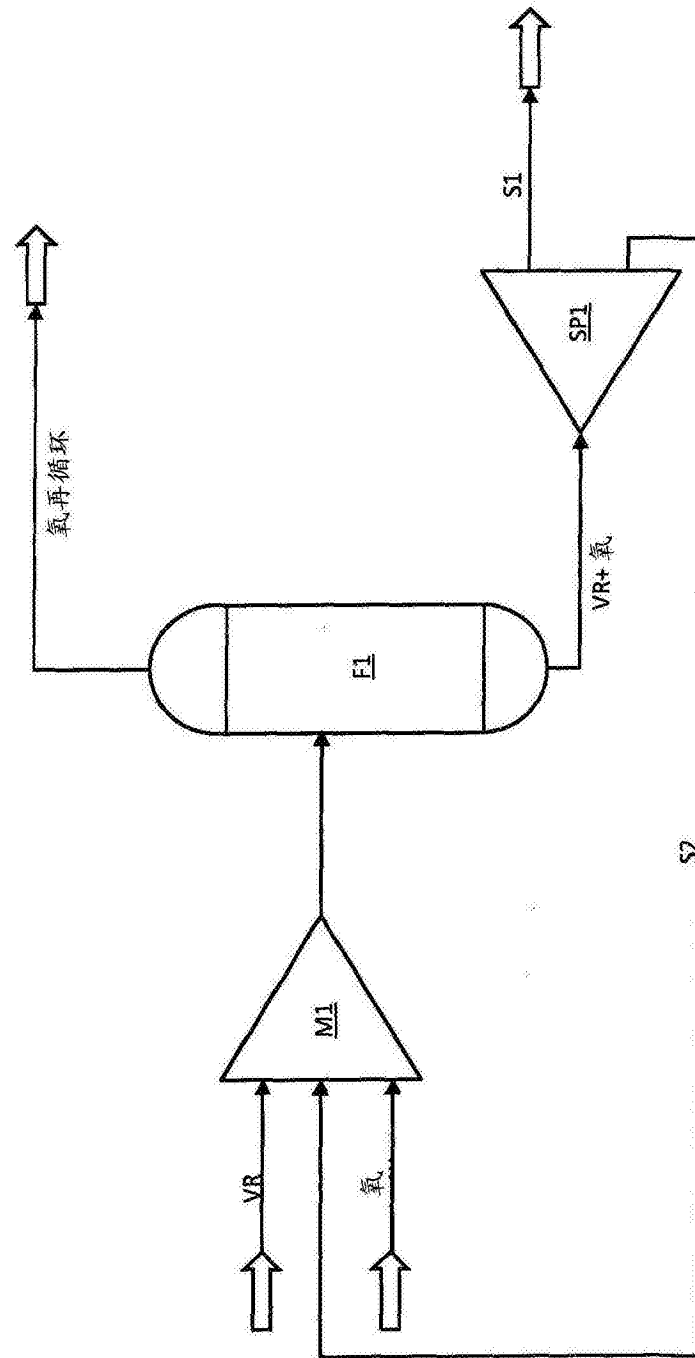


图4